#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

## 特開平11-228643

(43)公開日 平成11年(1999)8月24日

(51) Int.Cl.6

識別記号

 $\mathbf{F}$  I

C08F 290/00 G02C 7/04 C 0 8 F 290/00 G 0 2 C 7/04

302C 1/04

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平10-34800

(71)出願人 000138082

株式会社メニコン

愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号

(22)出願日 平成10年(1998) 2月17日

(72)発明者 伊藤 恵利

愛知県春日井市高森台五丁目1番地10 株

式会社メニコン総合研究所内

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

## (54)【発明の名称】 眼用レンズ材料およびその製法

## (57)【要約】

【課題】 透明性はもちろん、耐汚染性および柔軟性に も同時にすぐれた眼用レンズ材料およびこれの容易な製 法を提供すること。

【解決手段】 (A) ケイ素含有アルキルアクリレート 20~50重量%、(B) 重合性基が1個以上のウレタン結合を介してシロキサン主鎖に結合しているポリシロキサンマクロモノマー20~50重量%、(C) ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種10~50重量%ならびに(D) 2以上の重合性基を有する架橋性化合物0.01~10重量%を含有した眼用レンズ用重合成分を重合させてえられる重合体からなる眼用レンズ材料ならびにその製法。

【特許請求の範囲】

\*20~50重量%、(B)一般式(I):

【請求項1】 (A) ケイ素含有アルキルアクリレート \*

1

 $A^{1}-U^{1}-(-S^{1}-U^{2}-)_{n}-S^{2}-U^{3}-A^{2}$  (I)

(式中、A'は一般式(II):

 $Y^{21} - R^{31} -$  (II)

(式中、 $Y^n$ はアクリロイルオキシ基、 $R^n$ は炭素数  $2\sim 6$  の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)で表わされる基; $A^1$ は一般式(III):

 $Y^{n} - R^{n} - \tag{III}$ 

(式中、Y<sup>n</sup>はアクリロイルオキシ基、R<sup>M</sup>は炭素数2 ~6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す) で表わされる基; U'は一般式 (IV) :

 $-X^{21}-E^{21}-X^{25}-R^{32}-$  (IV)

(式中、 $X^n$ は共有結合、酸素原子またはアルキレングリコール基、 $E^n$ は-NHCO-基(ただし、このばあい、 $X^n$ は共有結合であり、 $E^n$ は $X^n$ とウレタン結合を形成している)または飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の2 価の基(ただし、このばあい、 $X^n$ は酸素原子またはアルキレングリコール基であり、 $E^n$ は $X^n$ および $X^n$ のあいだでウレタン結合を形成している); $X^n$ は酸素原子またはアルキレングリコール基; $R^n$ は炭素数 $1\sim6$ の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す); $S^1$ および $S^n$ はそれぞれ独立して一般式(V):

【化1】

(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup> およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基またはフェニル基、Kは1~1500の整数、Lは0~1500の整数であり、K+Lは1~1500の整数である);U<sup>2</sup>は一般式(VI):

$$-R^{37}-X^{27}-E^{24}-X^{28}-R^{38}-$$
 (VI)

(式中、 $R^n$ および $R^n$ はそれぞれ独立して炭素数  $1 \sim 6$  の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基; $X^n$ および $X^n$ はそれぞれ独立して酸素原子またはアルキレングリコール基; $E^n$ は飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基(ただし、このばあい、 $E^n$ は $X^n$ と $X^n$ と $X^n$ とのあいだでウレタン結合を形成している); $U^n$ は一般式(VII): $-R^n-X^n-X^n-E^n-X^n-X^n-X^n-E^n$ (VII)

(VII) 
$$\times$$
  
 $A^1-U^1-(-S^1-U^2-) = S^2-U^3-A^2$  (I)

**★** 50

(式中、A'は一般式(II):

 $Y^{21} - R^{31} - \tag{II}$ 

(式中、 $Y^{a}$ はアクリロイルオキシ基、 $R^{a}$ は炭素数 2  $\sim$  6 の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)で表わされる基; $A^{a}$ は一般式(III):

 $Y^{22} - R^{34} - \tag{III}$ 

るアルキレン基、X<sup>n</sup>は共有結合、酸素原子またはアルキレングリコール基、X<sup>s</sup>は酸素原子またはアルキレングリコール基、E<sup>n</sup>は-NHCO-基(ただし、このばあい、X<sup>n</sup>は共有結合であり、E<sup>n</sup>はX<sup>s</sup>とウレタン結合を形成している)または飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(ただし、このばあい、X<sup>n</sup>は酸素原子またはアルキレングリコール基であり、E<sup>n</sup>はX<sup>n</sup>およびX<sup>s</sup>のあいずアウレタン結合を形成している)で表わされる基本の

※ (式中、R<sup>3</sup>は炭素数1~6の直鎖または分岐鎖を有す

2

だでウレタン結合を形成している)で表わされる基、n は1~10の整数を示す)で表わされる重合性基が1個 以上のウレタン結合を介してシロキサン主鎖に結合して いるポリシロキサンマクロモノマー20~50重量%、 (C) ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1

種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種10~50重量%、ならびに(D)2以上の重合性基を有する架橋性化合物0.01~10重量%を含有した眼用レンズ用重合成分を重合させてえられる重合体からなる眼用レンズ材料。

【請求項2】 ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種とヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種との重量比(ヒドロキシアルキルアクリレート/ヒドロキシアルキルメタクリレート)が20/80~80/20である請求項1記載の眼用レンズ材料。

【請求項3】 ケイ素含有アルキルアクリレートがトリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピルアクリレート 30 である請求項1記載の眼用レンズ材料。

【請求項4】 ヒドロキシアルキルアクリレートが炭素数1~10のアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートであり、ヒドロキシアルキルメタクリレートが炭素数1~10のアルキル基を有するヒドロキシアルキルメタクリレートである請求項1記載の眼用レンズ材料。

【請求項5】 ヒドロキシアルキルアクリレートが2ーヒドロキシエチルアクリレートであり、ヒドロキシアルキルメタクリレートが2ーヒドロキシエチルメタクリレートである請求項1記載の眼用レンズ材料。

【請求項6】 (A) ケイ素含有アルキルアクリレート 20~50重量%、(B) 一般式(I):

★ (式中、Y<sup>2</sup>はアクリロイルオキシ基、R<sup>3</sup>は炭素数2 ~6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)

 $-X^{21}-E^{21}-X^{25}-R^{32}-$  (IV)

で表わされる基; U'は一般式(IV):

(式中、 $X^n$ は共有結合、酸素原子またはアルキレング リコール基、 $E^n$ は-NHCO-基(ただし、このばあ



い、 $X^n$ は共有結合であり、 $E^n$ は $X^n$ とウレタン結合を形成している)または飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の2 価の基(ただし、このばあい、 $X^n$ は酸素原子またはアルキレングリコール基であり、 $E^n$ は $X^n$ および $X^n$ のあいだでウレタン結合を形成している); $X^n$ は酸素原子またはアルキレングリコール基; $R^n$ は炭素数 $1\sim6$ の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す); $S^n$ および $S^n$ はそれぞれ独立して一般式(V):

## 【化2】

(式中、 $R^a$ 、 $R^a$ 、 $R^a$ 、 $R^a$ 、 $R^a$  、 $R^a$  は  $R^a$  は

$$-R^{37}-X^{27}-E^{24}-X^{28}-R^{38}-$$
 (VI)

(式中、 $R^3$ および $R^8$ はそれぞれ独立して炭素数  $1 \sim 6$  の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基; $X^n$ および $X^8$ はそれぞれ独立して酸素原子またはアルキレングリコール基; $E^4$ は飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基(ただし、このばあい、 $E^4$ は $X^n$ と $X^8$ とのあいだでウレタン結合を形成している); $U^3$ は一般式(VII): $-R^3-X^2-E^2-X^2-$  (VII)

(式中、 $R^3$ は炭素数  $1\sim 6$ の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基、 $X^2$ は共有結合、酸素原子またはアルキレングリコール基、 $X^8$ は酸素原子またはアルキレングリコール基、 $E^2$ は-NHCO-基(ただし、このばあい、 $X^2$ は共有結合であり、 $E^2$ は $X^8$ とウレタン結合を形成している)または飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基(ただし、このばあい、 $X^2$ は酸素原子またはアルキレングリコール基であり、 $E^2$ は $X^2$ および $X^8$ のあいだでウレタン結合を形成している)で表わされる基、1は  $1\sim 10$ の整数を示す)で表わされる重合性基が 1 個以上のウレタン結合を介してシロキサン主鎖に結合しているポリシロキサンマクロモノマー  $20\sim 50$  重量%、

(C) ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種10~50重量%、ならびに(D)2以上の重合性基を有する架橋性化合物0.01~10重量%を含有した眼用レンズ用重合成分と、該重合成分を溶解しうる有機溶媒(I)とを混合し、えられた混合物を所望の眼用レンズ形状を有する鋳型内に注入したのち、重合反応を行なって重合体を製造し、前記鋳型内から脱離させた重合体を、有機溶媒(I)との相溶性を有する水溶性有

機溶媒(II)中に浸漬させたのち、前記重合体に水和処理を施すことを特徴とする眼用レンズ材料の製法。

【請求項7】 眼用レンズ用重合成分と有機溶媒(I) との重量比(重合成分/有機溶媒(I))が30/70 ~75/25である請求項6記載の眼用レンズ材料の製 法

【請求項8】 有機溶媒(I)が炭素数1~12のアルコールおよび炭素数2~4のケトンから選ばれた少なくとも1種である請求項6記載の眼用レンズ材料の製法。

10 【請求項9】 有機溶媒(II) が炭素数1~3のアルコールおよび炭素数2~4のケトンから選ばれた少なくとも1種である請求項6記載の眼用レンズ材料の製法。

【請求項10】 重合体を有機溶媒(II)中に浸漬させたのち、該重合体に水和処理を施す前に、該重合体を乾燥させる請求項6記載の眼用レンズ材料の製法。

【請求項11】 重合体を浸漬させた水中に通気させることによって重合体に水和処理を施す請求項6記載の眼用レンズ材料の製法。

【請求項12】 水和処理と同時にまたは水和処理後に 20 重合体に加熱処理を施す請求項6記載の眼用レンズ材料 の製法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、眼用レンズ材料およびその製法に関する。さらに詳しくは、とくに耐汚染性および柔軟性に同時にいちじるしくすぐれたソフトコンタクトレンズなどのコンタクトレンズ、眼内レンズなどの眼用レンズ材料および該眼用レンズ材料をきわめて容易に製造しうる方法に関する。

#### 30 [0002]

【従来の技術】従来、とくにソフトコンタクトレンズ用 材料としては、耐汚染性に着目して、たとえばフッ素を 含有したモノマーやマクロモノマーを用いた共重合体か らなる材料が提案されているが、かかる材料は、確かに ある程度の耐汚染性は有するものの、柔軟性に劣るもの であった。

【0003】また材料に含水性を付与し、柔軟性をうる ために、たとえば水酸基含有親水性モノマーなどを用い た共重合体からなる材料が提案されているが、かかる材 40 料は、その柔軟性が不充分なものであった。

【0004】また前記2つの材料は、いずれも脂質との 親和性を有し、付着した脂質などによってレンズが白濁 してしまい、光学的特性を損なうというように、耐汚染 性が不充分なものであった。

【0005】このように、とくに耐汚染性および柔軟性 にいちじるしくすぐれ、これらを併せ持ったコンタクト レンズ用材料は未だ見出されていない。

【0006】一方、眼内レンズ用材料としては、その柔軟性に着目して、ケイ素および/またはフッ素を含有したモノマーやマクロモノマーからなる材料が提案されて

いる。

【0007】しかしながら、前記材料は、やはり脂質との親和性を有し、眼内に挿入した際にレンズが白濁してしまい、光学的特性を損なうという問題がある。

【0008】このように、とくに耐汚染性および柔軟性 に同時にすぐれたコンタクトレンズや眼内レンズ用の材 料およびその容易な製法は未だ見出されていない。

#### [0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技 \*

$$A^{1}-U^{1}-(-S^{1}-U^{2}-)_{n}-S^{2}-U^{3}-A^{2}$$
 (I)

(式中、A'は一般式 (II) :

 $Y^{21} - R^{31} - \tag{II}$ 

(式中、Y<sup>n</sup>はアクリロイルオキシ基、R<sup>31</sup>は炭素数2 ~6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す) で表わされる基;A<sup>2</sup>は一般式(III):

$$Y^{n}-R^{n}-$$
 (III)

(式中、Y<sup>n</sup>はアクリロイルオキシ基、R<sup>3</sup>は炭素数2 ~6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す) で表わされる基; U'は一般式(IV):

$$-X^{21}-E^{21}-X^{25}-R^{32}-$$
 (IV)

(式中、 $X^n$ は共有結合、酸素原子またはアルキレングリコール基、 $E^n$ は-NHCO-基(ただし、このばあい、 $X^n$ は共有結合であり、 $E^n$ は $X^n$ とウレタン結合を形成している)または飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(ただし、このばあい、 $X^n$ は酸素原子またはアルキレングリコール基であり、 $E^n$ は $X^n$ および $X^n$ のあいだでウレタン結合を形成している); $X^n$ は酸素原子またはアルキレングリコール基; $X^n$ は酸素原子またはアルキレングリコール基; $X^n$ は炭素数 $1\sim6$ の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す); $S^n$ および $S^n$ はそれぞれ独立して一般式(V):

[0011]

【化3】

【0012】 (式中、R<sup>n</sup>、R<sup>n</sup>、R<sup>n</sup>、R<sup>n</sup>、R<sup>n</sup>、R<sup>n</sup> よびR<sup>n</sup>はそれぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基 またはフェニル基、Kは1~1500の整数、Lは0~ 4 1500の整数であり、K+Lは1~1500の整数で ※

$$A^{1}-U^{1}-(-S^{1}-U^{2}-)$$
  $_{n}-S^{2}-U^{3}-A^{2}$ 

(式中、A'は一般式(II):

$$Y^{21} - R^{31} - \tag{II}$$

(式中、 $Y^{a}$ はアクリロイルオキシ基、 $R^{a}$ は炭素数 2  $\sim 6$  の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)で表わされる基; $A^{a}$ は一般式(III):

$$Y^{2}-R^{3}-$$
 (III)

(式中、Y<sup>n</sup>はアクリロイルオキシ基、R<sup>34</sup>は炭素数2 ~6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す) ★50

\* 術に鑑みてなされたものであり、透明性にすぐれることはもちろんのこと、とくに耐汚染性および柔軟性にも同時にすぐれた眼用レンズ材料およびその容易な製法を提供することを目的とする。

6

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明は、

(A) ケイ素含有アルキルアクリレート20~50重量%、(B) 一般式(I):

$$-R^{37}-X^{27}-E^{24}-X^{28}-R^{38}-$$
 (VI)

(式中、R<sup>37</sup>およびR<sup>38</sup>はそれぞれ独立して炭素数1~6の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基; X<sup>77</sup>およびX<sup>28</sup>はそれぞれ独立して酸素原子またはアルキレングリコール基; E<sup>24</sup>は飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(ただし、このばあい、E<sup>24</sup>はX<sup>72</sup>とX<sup>28</sup>とのあいだでウレタン結合を形成している); U<sup>3</sup>は一般式 (VII):

$$20 - R^{33} - X^{26} - E^{27} - X^{27} - (VII)$$

(式中、 $R^3$ は炭素数  $1\sim 6$  の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基、 $X^2$ は共有結合、酸素原子またはアルキレングリコール基、 $X^3$ は酸素原子またはアルキレングリコール基、 $E^3$ は-NHCO-基(ただし、このばあい、 $X^2$ は共有結合であり、 $E^2$ は $X^3$ とウレタン結合を形成している)または飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基(ただし、このばあい、 $X^2$ は酸素原子またはアルキレングリコール基であり、 $E^2$ は $X^3$ および $X^3$ のあい

30 だでウレタン結合を形成している)で表わされる基、nは1~10の整数を示す)で表わされる重合性基が1個以上のウレタン結合を介してシロキサン主鎖に結合しているポリシロキサンマクロモノマー20~50重量%、(C)ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種10~50重量%、ならびに(D)2以上の重合性基を有する架橋性化合物0.01~10重量%を含有した眼用レンズ用重合成分を重合させてえられる重合体からなる眼用レンズ材料、ならびに

(A) ケイ素含有アルキルアクリレート20~50重量%、(B) 一般式(I):

$$U_3 - A_2 \qquad (I)$$

★で表わされる基;U'は一般式(IV):

$$-X^{21}-E^{21}-X^{25}-R^{32}-$$
 (IV)

(式中、 $X^n$ は共有結合、酸素原子またはアルキレングリコール基、 $E^n$ は-NHCO-基(ただし、このばあい、 $X^n$ は共有結合であり、 $E^n$ は $X^n$ とウレタン結合を形成している)または飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(ただし、このばあい、 $X^n$ は酸素原子またはアルキレ

7

ングリコール基であり、 $E^n$ は $X^n$ および $X^n$ のあいだでウレタン結合を形成している); $X^n$ は酸素原子またはアルキレングリコール基; $R^n$ は炭素数  $1\sim 6$  の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す); $S^1$ および $S^n$ はそれぞれ独立して一般式(V):

### [0013]

## 【化4】

【0014】 (式中、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup> に R<sup>2</sup> に R<sup>2</sup>

$$-R^{37}-X^{27}-E^{24}-X^{28}-R^{38}-$$
 (VI)

(式中、 $R^n$ および $R^m$ はそれぞれ独立して炭素数  $1 \sim 6$  の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基;  $X^n$ および $X^m$ はそれぞれ独立して酸素原子またはアルキレングリコール基;  $E^n$ は飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基(ただし、このばあい、 $E^n$ は $X^n$ と $X^m$ と $X^m$ とのあいだでウレタン結合を形成している);  $U^3$ は一般式(VII): $-R^n$ - $X^m$ - $X^$ 

(式中、 $R^{3}$ は炭素数 $1\sim6$ の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基、 $X^{n}$ は共有結合、酸素原子またはアルキレングリコール基、 $X^{n}$ は酸素原子またはアルキレングリコール基、 $E^{n}$ は一NHCO-基(ただし、このばあい、 $X^{n}$ は共有結合であり、 $E^{n}$ は $X^{n}$ とウレタン結合を形成している)または飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の2 価の基(ただし、このばあい、 $X^{n}$ は酸素原子またはアルキレングリコール基であり、 $E^{n}$ は $X^{n}$ および $X^{n}$ のあいだでウレタン結合を形成している)で表わされる基、nは $1\sim10$ の整数を示す)で表わされる重合性基が1個以上のウレタン結合を介してシロキサン主鎖に結合しているポリシロキサンマクロモノマー $20\sim50$  重量%、

(C) ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種10~50重量%、ならびに(D)2以上の重合性基を有する架橋性化合物0.01~10重量%を含有した眼用レンズ用重合成分と、該重合成分を溶解しうる有機溶媒(I)とを混合し、えられた混合物を所望の眼用レンズ形状を有する鋳型内に注入したのち、重合反応を行なって重合体を製造し、前記鋳型内から脱離させた重合体を、有機溶媒(I)との相溶性を有する水溶性有機溶媒(II)中に浸漬させたのち、前記重合体に水和処理を施すことを特徴とする眼用レンズ材料の製法に関する。

[0015]

【発明の実施の形態】本発明の眼用レンズ材料は、前記したように、ケイ素含有アルキルアクリレート(A)20~50重量%、一般式(I)で表わされるポリシロキサンマクロモノマー(B)20~50重量%、ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種(C)10~50重量%ならびに2以上の重合性基を有する架橋性化合物(D)0.01~10重量%を含有した眼用レンズ用重合成分を重合させてえられる重合体からなるものである。

8

【0016】本発明においては、これら特定の(A)~(D)成分をそれぞれ特定量含有した眼用レンズ用重合成分が用いられるが、とくに(C)成分であるヒドロキシアルキルアクリレートとヒドロキシアルキルメタクリレートとが併用されているので、えられる眼用レンズ材料は、ヒドロキシアルキルアクリレートに基づくすぐれた耐汚染性とを併有する。

20 【0017】前配ケイ素含有アルキルアクリレート (A)は、主に眼用レンズ材料に酸素透過性を付与し、 さらに柔軟性をも付与する成分である。

【0018】ケイ素含有アルキルアクリレート(A)の 代表例としては、たとえばペンタメチルジシロキサニル メチルアクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリ ルプロピルアクリレート、メチルビス(トリメチルシロ キシ)シリルプロピルアクリレート、トリス(トリメチ ルシロキシ)シリルプロピルアクリレート、モノ[メチ ルビス (トリメチルシロキシ) シロキシ] ビス (トリメ 30 チルシロキシ)シリルプロピルアクリレート、トリス [メチルビス (トリメチルシロキシ) シロキシ] シリル プロピルアクリレート、トリメチルシリルメチルアクリ レート、トリメチルシリルプロピルアクリレート、メチ ルビス (トリメチルシロキシ) シリルエチルテトラメチ ルジシロキサニルメチルアクリレート、テトラメチルト リイソプロピルシクロテトラシロキサニルプロピルアク リレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラ シロキシビス (トリメチルシロキシ) シリルプロピルア クリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピ 40 ルアクリレートなどがあげられ、これらは単独でまたは 2種以上を混合して用いることができる。

【0019】これらのなかでは、眼用レンズ材料に高酸素透過性および柔軟性を同時に付与する効果がより大きいという観点から、トリス (トリメチルシロキシ)シリルプロピルアクリレートがとくに好ましい。

【0020】ケイ素含有アルキルアクリレート(A)の 重合成分中の含有量は、眼用レンズ材料に充分に酸素透 過性および柔軟性を付与するためには、20重量%以 上、好ましくは25重量%以上である。また、眼用レン ズ材料の形状保持性が低下するおそれをなくすために

50

は、ケイ素含有アルキルアクリレート (A) の重合成分中に含有量は、50重量%以下、好ましくは45重量%以下である。

$$A^{1}-U^{1}-(-S^{1}-U^{2}-)_{n}-S^{2}-U^{3}-A^{2}$$
 (I)

(式中、A'は一般式(II):

$$Y^{21} - R^{31} - \tag{II}$$

(式中、 $Y^n$ はアクリロイルオキシ基、 $R^n$ は炭素数 2  $\sim 6$  の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)で表わされる基; $A^2$ は一般式(III):

$$Y^{2}-R^{3}-$$
 (III)

(式中、 $Y^n$ はアクリロイルオキシ基、 $R^3$ は炭素数 2  $\sim 6$  の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す)で表わされる基; $U^1$ は一般式(IV):

$$-X^{21}-E^{21}-X^{25}-R^{32}-$$
 (IV)

(式中、 $X^n$ は共有結合、酸素原子またはアルキレングリコール基、 $E^n$ は-NHCO-基(ただし、このばあい、 $X^n$ は共有結合であり、 $E^n$ は $X^s$ とウレタン結合を形成している)または飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(ただし、このばあい、 $X^n$ は酸素原子またはアルキレングリコール基であり、 $E^n$ は $X^n$ および $X^s$ のあいだでウレタン結合を形成している); $X^s$ は酸素原子またはアルキレングリコール基; $R^n$ は炭素数 $1\sim6$ の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基を示す); $S^1$ および $S^n$ はそれぞれ独立して一般式(V):

[0022]

【化5】

【0023】(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup> たびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して炭素数1~3のアルキル基またはフェニル基、Kは1~1500の整数、Lは0~1500の整数であり、K+Lは1~1500の整数である);U<sup>2</sup>は一般式(VI):

$$-R^{37}-X^{27}-E^{24}-X^{28}-R^{38}-$$
 (VI)

(式中、 $R^{37}$ および $R^{38}$ はそれぞれ独立して炭素数  $1 \sim 6$  の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基; $X^{27}$ および $X^{28}$ はそれぞれ独立して酸素原子またはアルキレングリコール基; $E^{24}$ は飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の 2 価の基(ただし、このばあい、 $E^{24}$ は $X^{27}$ と $X^{28}$ とのあいだでウレタン結合を形成している); $U^{3}$ は一般式(VII): $-R^{33}-X^{26}-E^{22}-X^{22}-$  (VII)

(式中、 $R^3$ は炭素数  $1\sim 6$  の直鎖または分岐鎖を有するアルキレン基、 $X^2$ は共有結合、酸素原子またはアルキレングリコール基、 $X^3$ は酸素原子またはアルキレングリコール基、 $E^2$ は-NHCO-基(ただし、このばあい、 $X^2$ は共有結合であり、 $E^2$ は $X^3$ とウレタン結

\*【0021】本発明に用いられるポリシロキサンマクロ モノマー(B)は、一般式(I):

10

※合を形成している)または飽和脂肪族系、脂環式系および芳香族系から選ばれたジイソシアネート由来の2価の基(ただし、このばあい、X<sup>n</sup>は酸素原子またはアルキレングリコール基であり、E<sup>n</sup>はX<sup>n</sup>およびX<sup>26</sup>のあいだでウレタン結合を形成している)で表わされる基、n10は1~10の整数を示す)で表わされる重合性基が1個以上のウレタン結合を介してシロキサン主鎖に結合しているものである。

【0024】前記ポリシロキサンマクロモノマー(B)は、主に眼用レンズ材料に機械的強度を付与し、さらに柔軟性を付与する成分である。

【0025】ポリシロキサンマクロモノマー(B)の重合成分中の含有量は、眼用レンズ材料に充分に機械的強度および柔軟性を付与するためには、20重量%以上、好ましくは25重量%以上である。また、眼用レンズ材料の形状保持性が低下するおそれをなくすためには、ポリシロキサンマクロモノマー(B)の重合成分中の含有量は、50重量%以下、好ましくは45重量%以下である。

【0026】前記ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種(C)のうち、ヒドロキシアルキルアクリレートは、眼用レンズ材料にとくに柔軟性を付与する成分であり、ヒドロキシアルキルメタアクリレートは、眼用レンズ材料にとくに耐脂質汚染性などの耐汚染性を付与する成分である。

【0027】本発明において、これらヒドロキシアルキルアクリレートとヒドロキシアルキルメタクリレートとが併用されていることに大きな特徴があり、両者が併用されていることから、すぐれた柔軟性と耐汚染性とが眼用レンズ材料に同時に付与される。

【0028】ヒドロキシアルキルアクリレートの代表例としては、たとえば2ーヒドロキシエチルアクリレート、2ーヒドロキシプロピルアクリレート、2,3ージヒドロキシプロピルアクリレート、2,3ージヒドロキシプロピルアクリレートなどの炭素数1~10のアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0029】これらのなかでは、眼用レンズ材料に柔軟性を付与する効果が大きく、取扱いやすいという観点から、2-ヒドロキシエチルアクリレートがとくに好ましい。

【0030】ヒドロキシアルキルメタクリレートの代表 例としては、たとえば2-ヒドロキシエチルメタクリレ ート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,3

**※** 50

ージヒドロキシプロピルメタクリレート、2,3ージヒドロキシー2ーメチルプロピルメタクリレートなどの炭素数1~10のアルキル基を有するヒドロキシアルキルメタクリレートなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0031】これらのなかでは、眼用レンズ材料に耐汚 染性を付与する効果が大きく、取扱いやすいという観点 から、2-ヒドロキシエチルメタクリレートがとくに好 ましい。

【0032】このように、眼用レンズ材料に柔軟性および耐汚染性を同時に付与する効果をより充分に発現させるためには、炭素数1~10のアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートおよび炭素数1~10のアルキル基を有するヒドロキシアルキルメタクリレートを組合わせて用いることが好ましく、2ーヒドロキシエチルアクリレートおよび2ーヒドロキシエチルメタクリレートを組合わせて用いることがとくに好ましい。

【0033】ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種(C)の重合成分中の含有量は、眼用レンズ材料に充分に柔軟性および耐汚染性を付与するためには、10重量%以上、好ましくは15重量%以上である。また、眼用レンズ材料の酸素透過性が低下するおそれをなくすためには、ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種(C)の重合成分中の含有量は、50重量%以下、好ましくは45重量%以下である。

【0034】なお、ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種とヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種との重量比にはとくに限定がないが、充分に柔軟性を付与し、すぐれた形状回復性を維持するという点を考慮すると、かかる重量比(ヒドロキシアルキルアクリレート/ヒドロキシアルキルメタクリレート)が20/80以上、好ましくは30/70以上であることが望ましい。また充分に耐汚染性を付与するという点を考慮すると、かかる重量比が80/20以下、好ましくは70/30以下であることが望ましい。

【0035】前記2以上の重合性基を有する架橋性化合物(D)は、主に眼用レンズ材料にすぐれた形状保持性を付与し、また眼用レンズ材料の透明性などの光学的特性をさらに向上させる成分である。

【0036】架橋性化合物(D)の代表例としては、たとえばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、メタクリロイルオキジエチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフ

12

タレート、アジピン酸ジアリル、トリアリルイソシアヌ レート、αーメチレン-N-ビニルピロリドン、4-ビ ニルベンジル (メタ) アクリレート、3 – ビニルベンジ ル (メタ) アクリレート、2, 2-ビス (p-(メタ) アクリロイルオキシフェニル) ヘキサフルオロプロパ ン、2, 2-ビス (m-(メタ) アクリロイルオキシフ ェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (o-(メタ) アクリロイルオキシフェニル) ヘキサフルオロ プロパン、2, 2ービス (p-(メタ) アクリロイルオ 10 キシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (m-(メタ) アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス (o-(メタ) アクリロイルオキシフェニル) プロパ ン、1、4-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシへ キサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1、3ービス (2-(メタ) アクリロイルオキシヘキサフルオロイソ プロピル)ベンゼン、1,2-ビス(2-(メタ)アク リロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼ ン、1、4ービス(2-(メタ)アクリロイルオキシイ ソプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(2-(メタ)ア クリロイルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,2ービ ス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベ ンゼンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上 を混合して用いることができる。

【0037】これらのなかでは、眼用レンズ材料に形状保持性を付与する効果および眼用レンズ材料の光学的特性の向上効果が大きく、取扱いやすいという観点から、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0038】架橋性化合物(D)の重合成分中の含有量30 は、眼用レンズ材料に充分に形状保持性を付与し、その光学的特性が充分に向上されるようにするためには、0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上である。また、眼用レンズ材料の硬度が高くなりすぎて、柔軟性がいちじるしく低下するおそれをなくすためには、架橋性化合物(D)の重合成分中の含有量は、10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

【0039】さらに、本発明においては、前記ケイ素含有アルキルアクリレート(A)、ポリシロキサンマクロモノマー(B)、ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種(C)ならびに架橋性化合物(D)のほかにも、目的とする眼用レンズ材料の性質に応じて、これら(A)~(D)成分と共重合可能な重合性化合物(E)を重合成分に含有させることができる。

【0040】たとえば、硬度を調節して眼用レンズ材料に硬質性または軟質性を付与しようとするばあいには、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、nープロピル(メタ)アクリレート、イソプチル(メタ)アクリレート、nーブチル(メタ)アクリレート、2-

エチルヘキシル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メタ) アクリレート、n-デシル (メタ) アクリレー ト、nードデシル (メタ) アクリレート、tーブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレー ト、t ーペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メ タ) アクリレート、ヘプチル(メタ) アクリレート、ノ ニル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリ レート、シクロペンチル (メタ) アクリレート、シクロ ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、3-エトキシプロピル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレー ト、3ーメトキシプロピル (メタ) アクリレート、エチ ルチオエチル (メタ) アクリレート、メチルチオエチル (メタ) アリクレートなどの直鎖状、分岐鎖状または環 状のアルキル (メタ) アクリレート、アルコキシアルキ ル (メタ) アクリレート、アルキルチオアルキル (メ タ) アクリレート; スチレン; α-メチルスチレン; メ チルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、ブ チルスチレン、tーブチルスチレン、イソブチルスチレ ン、ペンチルスチレンなどのアルキルスチレン;メチル  $-\alpha$  -メチルスチレン、エチル $-\alpha$  -メチルスチレン、 プロピルーα-メチルスチレン、ブチルーα-メチルス チレン、t ープチルーαーメチルスチレン、イソプチル -α-メチルスチレン、ペンチル-α-メチルスチレン などのアルキルーαーメチルスチレンなどを重合性化合 物(E) として用いることが好ましい。これらは単独で または2種以上を混合して用いることができる。

【0041】また、前記ケイ素含有アルキルアクリレー ト(A) およびポリシロキサンマクロモノマー(B) と ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種およ びヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種 (C) との相溶性を向上させ、またえられる眼用レンズ 材料に親水性を付与させようとするばあいには、たとえ ば2-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2 ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの(ア ルキル) アミノアルキル (メタ) アクリレート; N, N ージメチル (メタ) アクリルアミド、N, Nージエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-メチルエチル (メ タ) アクリルアミドなどのアルキル (メタ) アクリルア ミド;プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート などのアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレー ト; N-ビニルピロリドンなどのN-ビニルラクタム; (メタ) アクリル酸;無水マレイン酸;フマル酸;フマ ル酸誘導体;アミノスチレン;ヒドロキシスチレンなど を重合性化合物(E)として用いることが好ましい。こ れらは単独でまたは2種以上を混合して用いることがで きる。

【0042】前記重合性化合物(E)の重合成分中の含有量は、重合成分全量が100重量%となるように適宜調整すればよい。前記ケイ素含有アルキルアクリレート

(A) 、ポリシロキサンマクロモノマー (B) 、ヒドロ キシアルキルアクリレートの少なくとも1種およびヒド ロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種 (C) ならびに架橋性化合物(D)と重合性化合物(E)とを 併用するばあい、これら (A) ~ (D) 成分の含有量が 少なくなりすぎて、これらを用いたことによる効果が充 分に発現されなくなるおそれをなくすためには、重合性 化合物 (E) の重合成分中の含有量は、50重量%以 下、好ましくは45重量%以下とすることが望ましい。 10 また、該重合性化合物 (E) を用いたことによる効果が 充分に発現されるようにするためには、かかる重合性化 合物 (E) の重合成分中の含有量は、1.5重量%以 上、好ましくは3重量%以上であることが望ましい。 【0043】本発明の眼用レンズ材料の製法において、 その種類および配合量を適宜調整した重合成分には、後 述する加熱重合法、光重合法などの重合法に応じてラジ カル重合開始剤、光重合開始剤、光重合増感剤などを添 加すればよい。

【0044】前記ラジカル重合開始剤の代表例として 20 は、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジ メチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、 t ープチルハイドロパーオキサイド、クメンパーオキサイ ドなどがあげられる。

【0045】前記光重合開始剤の代表例としては、たと えばメチルオルソベンゾイルベンゾエート、メチルベン ゾイルフォルメート、ベンゾインメチルエーテル、ベン ゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテ ル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインーn-ブチルエーテルなどのベンゾイン系光重合開始剤;2-ヒドロキシー2-メチルー1-フェニルプロパンー1-オン、pーイソプロピルーαーヒドロキシイソプチルフ ェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、 2, 2-ジメトキシー2-フェニルアセトフェノン、  $\alpha$ ,  $\alpha$  –  $\varnothing$   $\beta$   $\alpha$  –  $\alpha$  N, N-テトラエチル-4, 4-ジアミノベンゾフェノ ンなどのフェノン系光重合開始剤;1-ヒドロキシシク ロヘキシルフェニルケトン;1-フェニル-1,2-プ ロパンジオン-2- (o-エトキシカルボニル) オキシ ム;2-クロロチオキサンソン、2-メチルチオキサン ソンなどのチオキサンソン系光重合開始剤;ジベンゾス バロン;2-エチルアンスラキノン;ベンゾフェノンア クリレート;ベンゾフェノン;ベンジルなどがあげられ

【0046】前記光重合増感剤の代表例としては、たとえば1,2-ベンゾアントラキノンなどがあげられる。 【0047】ラジカル重合開始剤、光重合開始剤、光重合増感剤などは、これらのなかから1種または2種以上を適宜選択して用いればよい。これらの使用量は、重合成分全量100部(重量部、以下同様)に対して0.0 02~2部程度、好ましくは0.01~1部程度である

40

.

ことが望ましい。

【0048】つぎに、本発明の眼用レンズ材料の製法において、前記重合成分と、該重合成分を溶解しうる有機溶媒(I)とを混合する。

【0049】前記有機溶媒(I)は、本発明に用いられる眼用レンズ用重合成分を溶解しうるものであるので、両者を混合させてえられた混合物は均一化され、のちの重合反応時において相分離が生じず、えられる重合体が白濁しない。

【0050】有機溶媒(I)の代表例としては、たとえ ばエタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノー ル、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどの炭 素数1~12のアルコール;アセトン、メチルエチルケ トンなどの炭素数2~4のケトン;アセトニトリル、ク ロロホルムなどがあげられる。該有機溶媒(I)は、重 合成分の種類に応じ、用いた重合成分を溶解しうるもの を適宜選択して用いればよい。また、これらは単独でま たは2種以上を混合して用いることができる。 前記有機 溶媒(I)のなかでは、たとえばとくにケイ素含有アル キルアクリレート (A)、ポリシロキサンマクロモノマ ー (B)、ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくと も1種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少な くとも1種(C)などの重合成分の溶解性にすぐれると いう観点から、炭素数1~12のアルコールおよび炭素 数2~4のケトンが好ましい。

【0051】なお、ケイ素含有アルキルアクリレート

(A) およびポリシロキサンマクロモノマー (B) とヒ ドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種および ヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種

(C) との共重合性をより向上させるためには、有機溶媒(I) として、ブタノールおよびペンタノールの少なくとも1種を用いることが好ましい。また、後述する重合反応時の発熱による揮発を防ぐためには、有機溶媒

(I)として、その沸点が40℃程度以上、好ましくは 100℃程度以上の溶媒を用いることが望ましく、また 溶媒を除去する際の加熱による眼用レンズ材料の変形を 防ぐためには、有機溶媒(I)として、その沸点が15 0℃程度以下の溶媒を用いることが望ましい。したがっ て、かかる観点からも、重合成分と混合させる有機溶媒 (I)として、ブタノール(沸点117℃)およびペン タノール(沸点102~137℃)の少なくとも1種が 好適に用いられる。

【0052】前記重合成分と有機溶媒(I)との混合割合は、重合成分が有機溶媒(I)に充分に溶解するようにするためには、重合成分と有機溶媒(I)との重量比(重合成分/有機溶媒(I)が75/25以下、好ましくは70/30以下であることが望ましい。また、えられる重合体中に有機溶媒(I)が多く残存しすぎて、後述する有機溶媒(II)への相溶が困難となるおそれをなくすためには、前記重量比が30/70以上、好まし

くは35/65以上であることが望ましい。

【0053】つぎに、本発明の眼用レンズ材料の製法において、重合成分と有機溶媒(I)とを混合してえられた混合物を所望の眼用レンズ形状を有する鋳型内に注入したのち、重合反応を行なって重合体を製造する。

16

【0054】前記鋳型は、たとえばコンタクトレンズ形状、眼内レンズ形状などの所望の眼用レンズ形状を有するものであればよい。なお、眼内レンズをえようとするばあいには、レンズ部と支持部とが一体化されたワンピース眼内レンズに対応した鋳型を用いてもよく、レンズ部および支持部それぞれの形状に対応した鋳型を用いてもよい。

【0055】 鋳型内に重合成分と有機溶媒(I)との混合物を注入したのち、重合反応を行なって重合体を製造する。かかる重合反応の方法にはとくに限定がなく、通常の方法を採用することができる。

【0056】前記重合反応の方法としては、たとえば前記ラジカル重合開始剤が配合された重合成分と有機溶媒(I)との混合物を、まずたとえば30~60℃程度にて数時間~数10時間加熱して重合させ、ついで120~140℃程度まで数時間~10数時間で順次昇温して重合を完結させる方法(加熱重合法)、前記光重合開始剤が配合された重合成分と有機溶媒(I)との混合物を、たとえば紫外線などの光重合開始剤の活性化の吸収帯に応じた波長の光線を照射して重合させる方法(光重合法)、加熱重合法と光重合法とを組合せて重合を行なう方法などがあげられる。

【0057】なお、前記加熱重合法を用いるばあいには、恒温槽または恒温室内で加熱してもよく、またマイクロ波のような電磁波を照射してもよく、その加熱は段階的に行なってもよい。また、前記光重合法を用いるばあいには、前記光重合増感剤をさらに添加してもよい。【0058】つぎに、本発明の眼用レンズの製法においては、かくしてえられた重合体を鋳型内から脱離させ、該重合体を有機溶媒(I)との相溶性を有する水溶性有機溶媒(II)中に浸漬させる。

【0059】本発明において、このように重合体を有機溶媒(I)との相溶性を有する水溶性有機溶媒(II)に 浸漬させる操作を行なうことに大きな特徴の1つがある

【0060】えられた重合体中には、重合反応時に用いた有機溶媒(I)のほかにも、未反応の重合成分が含まれている。しかしながら、かかる重合体を、有機溶媒

(I) との相溶性を有する水溶性有機溶媒(II) 中に浸漬させることにより、該有機溶媒(II) が重合体中に浸入し、該有機溶媒(II) と、重合体中に含まれた有機溶媒(I) とが相溶して重合体中の有機溶媒(I) が希釈され、重合体中の未反応の重合成分は、有機溶媒(II)中に溶出する。

50 【0061】したがって、従来のように単に有機溶媒を

用いて溶液重合を行なったばあいとは異なり、本発明においては、重合反応時の未反応の重合成分および有機溶媒 (I) が重合体中に残留して相分離や白濁を起こすおそれがなく、また有機溶媒 (II) が重合体中に残留して白濁を起こすおそれもなく、えられる眼用レンズ材料の安全性が向上する。

【0062】有機溶媒(II)は、前記したように、有機溶媒(I)を希釈させるために、該有機溶媒(I)との相溶性を有する溶媒である。また後述するように、たとえ該有機溶媒(II)が除去されずにわずかでも重合体に残存していたとしても、つぎの水和処理によって完全に除去されるように、該有機溶媒(II)は、水溶性を呈する溶媒であればよく、さらに揮発性が高く、たとえば100℃程度以下の比較的低沸点を有する溶媒であることが好ましい。

【0063】有機溶媒(II)の代表例としては、たとえばメタノール、エタノール、プロパノールなどの炭素数1~3のアルコール;アセトン、メチルエチルケトンなどの炭素数2~4のケトンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。なお、かかる有機溶媒(II)の種類と前記有機溶媒(I)の種類は同一であってもよく、異なっていてもよく、とくに限定がない。

【0064】前記有機溶媒(II)のなかでは、有機溶媒(I)との相溶性にすぐれ、たとえばとくにケイ素含有アルキルアクリレート(A)、ポリシロキサンマクロモノマー(B)、ヒドロキシアルキルアクリレートの少なくとも1種およびヒドロキシアルキルメタクリレートの少なくとも1種(C)などの重合成分との相溶性にすぐれ、未反応のこれらの重合成分が溶出しやすいという観点から、炭素数1~3のアルコールおよび炭素数2~4のケトンが好ましい。

【0065】なお、本発明において、有機溶媒(I)としてブタノールおよびペンタノールの少なくとも1種を用いるばあい、重合体中のブタノールおよびペンタノールの少なくとも1種の希釈および重合体中のとくにケイ素含有アルキルアクリレート(A)およびポリシロキサンマクロモノマー(B)を多く含む未反応の重合成分の溶出がより効果的に行なわれるという観点から、有機溶媒(II)としてエタノールおよびプロパノールの少なくとも1種を用いることが好ましい。このように、ブタノールおよびペンタノールの少なくとも1種との相溶性にすぐれ、またつぎの工程である水和処理時に速やかかつ容易に除去される水溶性が高いエタノールおよびプロパノールの少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0066】重合体を有機溶媒(II)に浸漬させる時間は、重合体の種類などによって異なるので、一概には決定することができない。かかる時間は、たとえば最終的にえられる眼用レンズ材料中に含まれる未反応の重合成分の量が5重量%以下となり、また重合体中の有機溶媒

18

(I) が充分に希釈されるのに要する時間、たとえば4 0~100分間程度であることが好ましい。

【0067】また、前記重合体を有機溶媒(II)に浸透させる際には、有機溶媒(I)などの有機溶媒(II)中への溶出性を促進するために、有機溶媒(II)中に、たとえば後述する方法で通気させてもよい。

【0068】つぎに、本発明の眼用レンズ材料の製法に おいては、前記重合体を有機溶媒(II)中に浸漬させた のち、該重合体に後述する水和処理を施す前に、該重合 10 体を乾燥させることが好ましい。

【0069】このように重合体を乾燥させたばあいに は、重合体中に残存している可能性を有する有機溶媒

(I) がより確実に除去され、重合体中に浸入した有機溶媒 (II) が充分に除去されるという利点がある。とくに、有機溶媒 (II) として低沸点を有するエタノール (沸点 79%) およびプロパノール (沸点 82%) の少なくとも 1 種を用いたばあい、重合体を乾燥させると、これらとケイ素含有アルキルアクリレート (A) との共沸効果によって、エタノールおよびプロパノールの少なくとも 1 種自体の沸点が低下し、これらの除去がより容易になる。

【0070】重合体を有機溶媒(II)に浸漬させたのち、乾燥させる際の乾燥温度は、有機溶媒(I)が相溶した有機溶媒(II)が充分に除去される程度であればよく、とくに限定がない。かかる乾燥温度は、短時間で有機溶媒(II)が充分に除去される温度であることおよび重合体の変形温度未満であることが好ましく、たとえば、通常、40~110℃程度であることが好ましい。

【0071】前記重合体の乾燥時間は、乾燥温度と同様に有機溶媒(II)が充分に除去される程度であればよく、とくに限定がない。かかる乾燥時間は、通常、5~100分間程度であることが好ましい。

【0072】また、前記重合体の乾燥方法としては、たとえば空気乾燥法、乾燥剤を用いる方法、熱による乾燥方法、減圧乾燥法などがあげられる。

【0073】つぎに、必要に応じて乾燥させた重合体に 水和処理を施すことにより、本発明の眼用レンズ材料が えられる。

【0074】ここで、重合体に水和処理を施すことにより、たとえわずかでも重合体に、未反応の重合成分および有機溶媒(I)を含有している可能性がある有機溶媒(II)が残存していたとしても、かかる有機溶媒(II)は水溶性であるので、水中に速やかかつ容易に溶出してしまう。したがって、有機溶媒(II)によって眼用レンズ材料に白濁が生じたり、その安全性が低下することがなく、製造時間も短縮される。

【0075】前記水和処理を施す方法にはとくに限定がなく、たとえば蒸留水、生理食塩水、浸透圧やpHが適切に調整された水溶液などの水に重合体を浸渍させる方 50 法などを採用することができる。

【0076】なお、前記水和処理の際には、水中に溶出した有機溶媒(II)などが飽和状態となり、時間が経過するにつれて、重合体からの有機溶媒(II)の溶出量が減少するおそれがある。したがって、水中の溶出成分を分散させ、有機溶媒(II)などの水中への溶出性を促進するために、重合体を浸漬させた水中に通気させることによって重合体に水和処理を施すことが好ましい。

【0077】前記通気させる方法にはとくに限定がなく、たとえば所定の気体を水中に導入し、それによって生じた気泡にて、水中の有機溶媒(II)などの少なくとも一部を気化させて気泡に捕捉させ、気泡が浮上して水中から外へ放出された際に有機溶媒(II)などを取出す方法などを採用することができる。

【0078】なお、通気させる気体としては、たとえば酸素ガス、チッ素ガス、空気、水蒸気などがあげられる。

【0079】さらに、本発明においては、未反応モノマー、有機溶媒(I)および有機溶媒(II)が重合体中に残存していることがまったくないように、念のため、前記水和処理と同時にまたは水和処理後に重合体に加熱処理を施すことが好ましい。

【0080】水和処理と同時にまたは水和処理後に加熱処理を施す方法にはとくに限定がなく、たとえば電気加熱、液浴加熱、ガス加熱などにより煮沸する方法などを採用することができる。

【0081】水和処理と同時にまたは水和処理後に重合体に加熱処理を施す際の加熱温度にはとくに限定がない。かかる加熱温度は、短時間で残存物が確実に除去される温度であることおよび重合体の変形温度未満であることが好ましく、たとえば、通常、 $35\sim100$   $^{\circ}$  程度であることが好ましい。

【0082】前記重合体の加熱時間は、加熱温度と同様に、残存物が確実に除去される程度であればよく、とくに限定がない。かかる加熱時間は、通常、10~120分間程度であることが好ましい。

【0083】かくして本発明の眼用レンズ材料がえられるが、該眼用レンズ材料には、必要に応じて切削加工、研磨加工などの機械的加工を施してもよい。なお、かかる機械的加工は、通常、水和処理を施す前の重合体に施すことが好ましい。

【0084】本発明の眼用レンズ材料は、透明性にすぐれることはもちろんのこと、とくに耐汚染性および柔軟性にも同時にすぐれたものであり、本発明の製法によれば、このようなすぐれた眼用レンズ材料を容易にうることができる。

[0085]

【実施例】つぎに、本発明の眼用レンズ材料およびその 製法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発 明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0086】実施例1~3および比較例1~2

表1に示す重合成分および重合開始剤を混合した眼用レンズ成分と、表2に示す有機溶媒(I)(1ープタノール)とを、表2に示す割合で混合したのち、えられた混合物をコンタクトレンズ形状を有する鋳型(ポリプロピレン製、直径13.8mmおよび厚さ0.1mmのコンタクトレンズに対応)内に注入した。

20

【0087】ついで、この鋳型を恒温中に移し、水銀ランプを用いて波長360nmの照射光を鋳型に30分間 照射して35℃で光重合を行ない、コンタクトレンズ形 10 状の重合体をえた。

【0088】えられた重合体を鋳型内から脱離させて乾燥し、表2に示す水溶性の有機溶媒(II)(2-プロパノール)100ml中に60分間浸漬させたのち、該重合体を循環乾燥器を用いて110℃で60分間乾燥させた。

【0089】ついで、乾燥した重合体を生理食塩水中に 浸漬し、吸水させて水和処理を施し、コンタクトレンズ をきた

【0090】 えられたコンタクトレンズの透明性を以下 20 の方法にしたがって調べた。その結果を表2に示す。

【0091】(透明性) コンタクトレンズの外観を目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0092】 (評価基準)

A:曇りがまったくなく、透明性にきわめてすぐれており、コンタクトレンズとして好適である。

B: わずかに曇りが認められるが、コンタクトレンズと して問題がない透明性を有する。

C: 白濁が認められ、透明性に劣るため、コンタクトレンズとしての使用が困難である。

30 D:白濁しており、透明性にきわめて劣るため、コンタクトレンズとしての使用が不可能である。

【0093】また、前記と同様の方法で、鋳型中にて直径約15mm、厚さ0.2mmの重合体を作製し、これを前記と同様にして乾燥させ、水和処理を施して眼用レンズ材料をえた。

【0094】えられた眼用レンズ材料の柔軟性および耐 汚染性を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表 2に示す。

【0095】(柔軟性)眼用レンズ材料の周辺を固定し、その中心を、先端の直径が約3mmの球形状の治具で荷重を加える装置に固定した。

【0096】この眼用レンズ材料に約20g重まで荷重を加えて停止し、停止直後の応力( $So(g/mm^2)$ )を測定した。これを30秒間放置したのち、その応力( $S(g/mm^2)$ )を測定した。

【0097】測定したSoおよびSを用い、以下の式に したがって応力緩和率(%)を算出した。

【0098】なお、この応力緩和率の値が15%以上であるばあい、眼用レンズ材料は反接性に乏しく、形状回 50 復性に劣り、眼用レンズ、とくにソフトコンタクトレン

ズ、眼内レンズとして適切な柔軟性を有するとはいえない。<br/>

応力緩和率 (%) = { (So-S) / So} ×100 【0099】(耐汚染性) オレイン酸0.3g、リノール酸0.3g、トリパルミチン酸4.0g、セチルアルコール1.0g、パルミチン酸0.3g、スパームアセチ4.0g、コレステロール0.4g、パルミチン酸コレステロール0.4gおよび卵黄レシチン14.0gからなる人工眼脂溶液(pH7の緩衝液)2mlが入ったガラス瓶中に眼用レンズ材料を入れ、37℃で5時間振盪した。

【0100】5時間経過後に眼用レンズ材料を取り出し、これをエタノールとエーテルとの混合溶液(エタノール:エーテル=3:1(容積比))1ml内に浸漬して眼用レンズ材料に付着した脂質成分の抽出を行なった。

\*【0101】えられた脂質抽出液 $500\mu$ 1に濃硫酸1 mlを加え、さらにバニリン3 mg およびリン酸2 ml を加えて眼用レンズ材料の脂質付着量  $(mg/cm^2)$ を定量した。

【0102】なお、この脂質付着量の値が1mg/cm <sup>2</sup>以上であるばあい、眼用レンズ材料は脂質汚れが付着しやすく、耐汚染性に劣り、眼用レンズとして適切であるとはいえない。

【0103】なお、表1中の略号は、以下の化合物を示す。

【0104】SK5021: トリス (トリメチルシロキシ) シリルプロピルアクリレート

SK6006:式:

[0105]

【化6】

(式中、Aは式:

$$cH_2 = \overset{H}{c} - coocH_2cH_2 - ocoN \xrightarrow{H} \overset{CH_3}{c} \overset{H}{-} cH_2 - Ncoo - H_3c \xrightarrow{CH_3}$$

【0106】で表わされる基、aは20~50の整数を示す)で表わされるマクロモノマー

2HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

2HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート

EDMA :エチレングリコールジメタクリレート

Darocur: 2-ヒドロキシー2-メチルー1-フ

エニループロパンー1ーオン

※また、表1中の重合開始剤の量は、重合成分全量100 部に対する量(部)である。

【0107】さらに、表2中には、有機溶媒(II)をより充分に除去するための重合体の乾燥工程の有無も示した。

[0108]

【表1】

**※** 

表

24

眼用レンズ成分の組成							
	重	重合開始剤(部)	眼用レンズ 成分の略号				
SK 5 0 2 1	SK6006	2 H E M A	2 H E A	EDMA	Darocur		
30	40	10	19	1	0.2	а	
30	40	14.5	14.5	1	0.2	ъ	
30	40	19	10	1	0.2	С	
30	40	29	-	1	0.2	d	
30	40	-	29	1	0.2	e	

[0109]

【表2】

表 2

	眼用レンズ成	有機溶媒			コンタクト レンズ	眼用レンズ材料	
実施例 番 号	分の種類およびその使用量 (重量%)	(I) (1 - ブ タノール) の使用量 (重量%)	(II)の種類	乾燥工程の有無	透明性	柔軟性 (応力緩和率 (%))	耐汚染性 (脂質付着量 (mg/cm <sup>2</sup> ))
1	a (40)	60	2ープロバノール	有	A	10	0.922
2	ъ (40)	60	2ープロパノール	有	A	11	0.832
3	c (40)	60	2ープロパノール	有	A	11	0.614
比較例						_	
1	d (40)	60	2ープロパノール	有	A	25	0.522
2	e (40)	60	2ープロパノール	有	A	10	1.421

【0110】表2に示された結果から、実施例1~3のコンタクトレンズ(眼用レンズ材料)は透明性にすぐれるほか、柔軟性および耐汚染性にも同時にすぐれたものであり、コンタクトレンズ(眼用レンズ)として好適なものであることがわかる。

【0111】一方、ヒドロキシアルキルアクリレートが用いられていない比較例1では、応力緩和率が25%と高く、いちじるしく柔軟性に劣り、眼用レンズ材料として不適切であることがわかる。

【0112】また、ヒドロキシアルキルメタクリレート が用いられていない比較例2では、脂質付着量が1.4 \* \*  $21 \, \mathrm{mg/cm^2}$ と多く、いちじるしく耐汚染性に劣り、眼用レンズ材料として不適切であることがわかる。 【0113】